

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 3, Number 411 (2015), 40 – 44

SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS OF MAGNESIUM DIBORIDE IN HIGH TEMPERATURE CENTRIFUGE

S. Tolendiuly*¹, A. N. Baideldinova², R. G. Abdulkarimova², G. I. Ksandopulo²,
K. S. Martirosyan³, S. M. Fomenko², A. M. Akimkhan¹

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,

²Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan,

³University of Texas at Brownsville, 78520, Brownsville, the USA.

E-mail: *¹sanat_tolendiuly@mail.ru

Key words: synthesis, superconductor, centrifuge, combustion, pressure.

Abstract. Wide opportunities SHS and its well-known advantages open all new perspectives and new synthesis of materials with unique properties. In 2001, Japanese scientists have discovered superconductivity in magnesium diboride. High interest in magnesium diboride superconductors is due to their potential for using in cry electronic devices at liquid hydrogen. In this paper we are investigated the possibility of obtaining of composite materials based on magnesium diboride by SHS with the centrifugal acceleration in the high centrifuge. The results of the synthesis of magnesium diboride samples by SHS from powders of magnesium and boron in the high centrifuge are presented. The raw materials for the synthesis of magnesium diboride were amorphous boron B94 mark A (20 mm) and magnesium powder mark MTF-1 (250mkm). The speed of rotation in the centrifuge samples ranged from 2000 to 2500 rpm. For ignition of the system and initiating synthesis are used a mixture of metallic aluminum, copper oxide and alumina as ballast. In a result of investigations were selecting optimal conditions for the synthesis of magnesium diboride. The composition the initial mixture and the mode of SHS in the high centrifuge were determined. Established that the rate of rotation of the initiator and composition affect the synthesis mixture of magnesium diboride. X-ray diffraction analysis of the synthesized MgB₂ tablets were showed that magnesium diboride had contained till 69.2% in the final product and the main impurity phase was MgO. In addition, there were traces of inclusion MgB₄, SiO₂ and CuMg₂. Based on these results, we can conclude that SHS of magnesium diboride is possible in a high temperature centrifuge under the influence of centrifugal forces. Therefore, further investigation of the conditions of synthesis of magnesium diboride (influence of centrifugal acceleration, pressing pressure of the initial samples, solid phase method of initiating combustion) on increasing the yield of the final product is very promising.

УДК 541.128.127

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ДИБОРИДА МАГНИЯ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ЦЕНТРИФУГЕ

С. Төлөндіұлы*¹, А.Н. Байдельдинова², Р.Г. Абдулкаримова², Г.И. Ксандопуло²,
К.С. Мартиросян³, С.М. Фоменко², А.М. Акимхан¹

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан,

²Институт проблем горения, Алматы, Казахстан,

³Университет Техас в Браунсвилле, 78520, Браунсвилль, США

Ключевые слова: синтез, горение, центрифуга, давление, сверхпроводник.

Аннотация. Широкие возможности СВС и его известные преимущества открывают все новые и новые перспективы синтеза материалов с уникальными свойствами. В 2001 году японскими учеными было открыто сверхпроводимость диборида магния. Высокий интерес к сверхпроводнику на основе диборида магния обус-

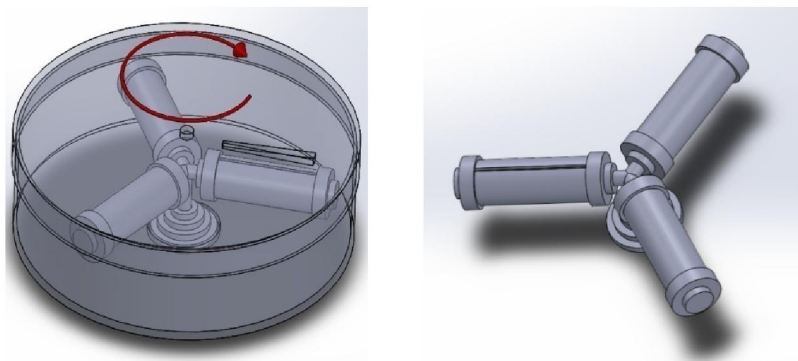
ловлен их практическим потенциалом для использования в криоэлектронных устройствах при температуре жидкого водорода. В данной работе исследована возможность получения композиционных материалов на основе диборида магния методом СВС при воздействии центробежного ускорения в высокотемпературной центрифуге. Представлены результаты синтеза образцов диборида магния методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из порошков магния и бора в высокотемпературной центрифуге. Сырьем для синтеза диборида магния служили порошок аморфного бора В94 марки А (20 мкм) и порошок магния марки МПФ-1 (250 мкм). Скорость вращения образцов в центрифуге варьировалась от 2000 до 2500 оборотов в минуту. Для воспламенения данной системы и прохождения синтеза использовалась иницирующая смесь из металлического алюминия, оксида меди, а также оксид алюминия в качестве балласта. В результате исследований подобраны оптимальные условия синтеза диборида магния. Определен состав исходной смеси и режим проведения СВС в высокотемпературной центрифуге. Установлено, что скорость вращения и состав иницирующей смеси влияют на синтез диборида магния. Рентгенофазовый анализ синтезированных таблеток MgB_2 показал, что диборид магния в конечном продукте содержится в пределах 69,2%, и основной примесной фазой является MgO . Кроме того, наблюдаются следы включения MgB_4 , SiO_2 и $CuMg_2$. Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что СВС диборида магния возможен в высокотемпературной центрифуге в условиях воздействия центробежных сил. В связи с этим дальнейшие исследования условий проведения синтеза диборида магния (влияния центробежных ускорений, давления прессования исходных образцов, способа иницирования твердофазного горения) на увеличение выхода конечного продукта является весьма перспективным.

Открытие в 2001 г. японскими учеными [1-10] сверхпроводимости диборида магния MgB_2 произошло спустя полвека после того, как само соединение было синтезировано. Интерес к сверхпроводящим [11-17] массивным материалам на основе MgB_2 обусловлен их высоким практическим потенциалом для использования в криоэлектронных устройствах при температуре жидкого водорода, в частности для создания электромоторов, крионасосов, транспорта на магнитной подвеске, магнитных подшипников, ограничителей тока, сильных магнитных полей и т.п. На сегодняшний день существует очень много способов синтеза данного материала, таких как взрывной синтез, синтез под давлением, СВД и т.д. И одним из перспективных способов синтеза диборида магния является самораспространяющийся высокотемпературный синтез в той или иной модификации. Например, в научной работе [18] был продемонстрирован способ получения объемных образцов диборида магния в среде аргона методом СВС. СВС - это разновидность горения, происходящего путем перемещения волны экзотермической химической реакции по смеси реагентов с образованием твердых конечных продуктов. В практическом отношении СВС, открытый в 1969 г. А. Г. Мержановым с сотрудниками [19], используется в настоящее время как метод получения различных веществ и материалов.

Методика проведения СВС заключается в приготовлении исходной смеси порошковых реагентов, формировании компактной прессовки или размещении сыпучего материала в огнеупорном реакторе с последующим поджигом - иницированием волны горения путем подачи теплового импульса. Воздействие центробежного ускорения, оказывает влияние на скорость перемещения расплава, температуру процесса и вязкость жидкой фазы, его величина наиболее сильно сказывается на формировании промежуточных и конечных продуктов синтеза, так как оно обеспечивает высокую степень вынужденной конверсии, рост температуры и скорости фронта волны горения [20]. Высокая скорость нарастания температуры в волне горения ведет к формированию неравновесной метастабильной структуры, изменению растворимости примесей и, вследствие действия этих факторов, к искажению кристаллической решетки. Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре «ДРОН-4М» с использованием кобальтового $K\alpha$ -излучения в интервале $2\theta = 10^\circ - 70^\circ$. Электронно-микроскопический анализ проводили на электронном просвечивающем микроскопе Jem -100CX; U-100kv.

На сегодняшний день в лаборатории проблем горения ИПГ активно проводятся эксперименты по синтезу новых материалов в режиме СВС в высокотемпературной центрифуге. С помощью данной установки можно создать следующие условия: высокую температуру реакций СВС (до 3000 К), высокую скорость вращения (до 15 тыс.об/мин). Высокотемпературная центрифуга (рисунок 1) состоит из трех основных частей: двигатель, вал с закрепленными на нем тремя реакторами, система иницирования горения в ходе вращения. В качестве реакторов используются кварцевые трубки диаметром 35 мм и длиной 130 мм, размещенные в металлических гильзах,

Рисунок 1 –
Принципиальная схема
высокотемпературной
центрифуги



закрытых с обеих сторон крышками. Для выхода газов, образующихся в процесс горения, и для поджига иницирующего состава в крышках имеются отверстия.

В настоящей работе представлены результаты синтеза образцов диборида магния методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из порошков магния и бора в высокотемпературной центрифуге. Для того чтоб, синтез проходил в данной системе использовалась иницирующая смесь из металлического алюминия, оксида меди, а также оксид алюминия в качестве балласта.

Сырьем для синтеза диборида магния служили порошок аморфного бора В94 марки А (20 мкм) и порошок магния марки МПФ-1 (250 мкм). Нестехиометрическую смесь (Mg 55.3%, В 44,7%) из исходных порошков магния и аморфного бора перемешанная на воздухе загружали и прессовали с усилием 30 т в стальной цилиндрической пресс-форме с внутренним диаметром 30 мм, и длиной полости 150 мм. Нестехиометрическую смесь (избыток магния) готовили с целью восполнения возможных потерь магния при синтезе вследствие его высокой летучести. Атакующую смесь подобрана в следующей пропорции: (82%CuO + 18%Al) + 50% Al₂O₃.

В таблице представлены оптимально подобранные входные данные по приготовлению исходной смеси для проведения СВС в центрифуге.

Входные данные приготовленной смеси для проведения СВС

Реактор	Масса таблетки, г	Масса кварцевой трубки, г	Схема слоя	Масса слоя, г	Высота слоя, см
AB7930-B	14	58,3	(CuO + Al) + 50% Al ₂ O ₃	10	~4,5
			Mg + B (d = 3 см)	14,7	1
			Mg + B (d = 3 см)	14,8	1
			Зерна кварцита	10	3

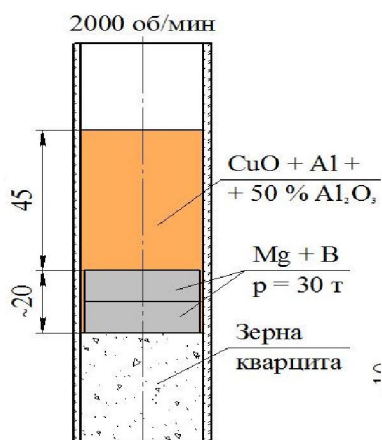


Рисунок 2 – Схема загрузки исходной смеси в реактор высокотемпературной центрифуги



Рисунок 3 – Полученный образец после СВС в высокотемпературной центрифуге

Полнота реакции определялась по фазовому составу продуктов синтеза. Рентгенофазовый анализ синтезированных таблеток MgB_2 показал, что диборид магния в конечном продукте содержится в пределах 69,2%, и основной примесной фазой является MgO . Кроме того, наблюдаются следы включения MgB_4 , SiO_2 и $CuMg_2$.

Таким образом, исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что СВ - синтез диборида магния возможен в высокотемпературной центрифуге в условиях воздействия центробежных сил. В связи с этим дальнейшие исследования условий проведения синтеза диборида магния (влияния центробежных ускорений, давления прессования исходных образцов, способа иницирования твердофазного горения) на увеличение выхода конечного продукта является весьма перспективным.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Nagamatsu J., Nakagawa N., Muranaka T., Zenitani Y., Akimitsu J. *Nature* 410, 63 (2001).
- [2] Bastow T.J., *Solid State Commun.* Vol. 124. P. 269 (2002).
- [3] Tsuda S., Yokoya T., Kiss T. et al., *Physica C*, Vol. 312. P. 150 (2002).
- [4] Islam A.K., Islam F.N., Kabir S., *J. Phys.: Cond. Matter*, Vol. 13. P. 641 (2001).
- [5] Самсонов В.Г., Перминов В.П. Магниты. – Киев: Наукова думка, 1971. – 344 с.
- [6] Перминов В.П., Неронов В.А. Магнийтермическое внепечное получение бора из борного ангидрида // Порошковая металлургия. – 1969. – № 1. – С. 1–5.
- [7] Ивановский А.Л. Сверхпроводящий MgB_2 и родственные соединения: синтез, свойства, электронная структура // Успехи химии. – 2001. – 70 (9). – С. 812–829.
- [8] Мали В.И., Неронов В.А., Перминов В.П., Корчагин М.А., Тесленко Т.С. Взрывной синтез диборида магния // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – Т. 13. – С. 451–453.
- [9] Вонсовский С.В., Изюмов Ю.А., Курмаев Э.З. Сверхпроводимость переходных металлов, их сплавов и соединений. – М.: Наука, 1977. – 384 с.
- [10] Tanigaki K., Ebbesen T.W., Saito S. et al. // *Nature*. – Vol. 352. – P. 222 (1991).
- [11] Bednorz G., Müller A., *Z. Phys.B Cond.mat.* Vol. 64. P. 189 (1986).
- [12] Putilin S. N., Antipov E. V., Chmaissem O., Marezio M., *Nature*, Vol. 362. P. 226 (1993).
- [13] Dai P., Chakoumakos B.C., Sun G.F., Wong K.W., Xin Y., and Lu D.F., *Physica C*, Vol. 243. P. 201 (1995).
- [14] Muller K.H., Narozhnyi V.N., *Rep. Prog. Phys.*, Vol. 64. P. 943 (2001).
- [15] Brandt N.B., Chudinov S.M., Ponomarev Ya.G. *Modern Problems in Condensed Matter Physics*, North-Holland: Netherlands (1988).
- [16] Belash I.T., Bronnikov A.D., Zharikov O.V., Pal'nichenko A.P., *Synth. Metals*, Vol. 36, P. 283 (1990).
- [17] Luders K., *Mater. Sei. Forum*, Vol. 191, P. 119 (1995).
- [18] Przybylski K., et al., Synthesis and properties of MgB_2 obtained by SHS method, *Physica C*, 387 (2003) 148–152.
- [19] Мержанов А.Г. Процессы горения и синтез материалов / Мержанов А.Г., ИСМАН. – Черноголовка, 1999. – 512 с.
- [20] Ksandopulo G.I., Baideldinova A.N., Omarova K.I., Ainabayev A.M. Initiating Potential of Centrifugally Accelerated Metal Particles in the Inorganic Synthesis Reactions // *Eurasian Chemical-Technological Journal*. – 2014. – № 1 (16). – P. 49-53.

REFERENCES

- [1] Nagamatsu J., Nakagawa N., Muranaka T., Zenitani Y., Akimitsu J. *Nature*. **2001**, 410, 63. (in Eng.)
- [2] Bastow T.J., *Solid State Commun.*, **2002**, 124, 269. (in Eng.)
- [3] Tsuda S., Yokoya T., Kiss T. et al., *Physica C*, **2002**, 312, 150. (in Eng.)
- [4] Islam A.K., Islam F.N., Kabir S., *J. Phys.: Cond. Matter*, **2001**, 13, 641. (in Eng.)
- [5] Samsonov V.G., Magnidy, *Naukova Dumka*, **1971**, 344 p. (in Russ.)
- [6] Perminov V.P. Magnesium-furnace production of boron from boric anhydride, *Powder metallurgy*, **1969**, 1, 1-5. (in Russ.)
- [7] Ivanovsky A.L., Superconducting MgB_2 and related compounds: synthesis, properties, electronic structure, *Uspehi himii*, **2001**, 70 (9), 812-829. (in Russ.)
- [8] Mali V.I. Explosive synthesis of magnesium diboride, *Chemistry for sustainable development*, **2005**, 13, 451-453. (in Russ.)
- [9] Vonsovskii S.V. Izumov I.U.A., Kurmaev E.Z. Superconductivity of transition metals and their alloys and compounds. M.: Nauka, **1977**, 384p (in Russ.)
- [10] Tanigaki K., Ebbesen T.W., Saito S. et al. *Nature*. **1991**, 352, 222. (in Eng.)
- [11] Bednorz G., Müller A., *Z. Phys.B Cond.mat.*, **1986**, 64, 189. (in Eng.)
- [12] Putilin S. N., Antipov E. V., Chmaissem O., Marezio M., *Nature*, **1993**, 362, 226. (in Eng.)
- [13] Dai P., Chakoumakos B.C., Sun G.F., Wong K.W., Xin Y., and Lu D.F., *Physica C*. **1995**, 243, 201 (in Eng.)
- [14] Muller K.H., Narozhnyi V.N., *Rep. Prog. Phys.*, **2001**, 64, 943 (in Eng.)
- [15] Brandt N.B., Chudinov S.M., Ponomarev Ya.G. *Modern Problems in Condensed Matter Physics*, North-Holland: Netherlands. **1988**. (in Eng.)
- [16] Belash I.T., Bronnikov A.D., Zharikov O.V., Pal'nichenko A.P., *Synth. Metals*. (**1990**), 36, 283. (in Eng.)
- [17] Luders K., *Mater. Sei. Forum*. (**1995**), 191, 119 (in Eng.)
- [18] Przybylski K., et al., Synthesis and properties of MgB_2 obtained by SHS method, *Physica C*, **2003**, 387, 148–152. (in Eng.)

[19] Merzhanov A.G. Combustion and synthesis of materials, *ISMAN*, Chernogolovka, 1999, 512. (in Russ.)

[20] Ksandopulo G.I., Baideldinova A.N., Omarova K.I., Ainabayev A.M. Initiating Potential of Centrifugally Accelerated Metal Particles in the Inorganic Synthesis Reactions. *Eurasian Chemical-Technological Journal*, 2014, 1(16), 49-53. (in Eng.)

ЖОҒАРЫ ТЕМПЕРАТУРАЛЫ ЦЕНТРИФУГАДА ӨЗДІГІНЕН ТАРАЛАТЫН ЖОҒАРҒЫ ТЕМПЕРАТУРАЛЫ СИНТЕЗ АРҚЫЛЫ МАГНИЙ ДИБОРИДІН АЛУ

**С. Төлендіұлы*¹, А. Н. Байдельдинова², Р. Г. Абдулкаримова²,
Г. И. Ксандопуло², К. С. Мартиросян³, С. М. Фоменко², А. М. Акимхан¹**

¹Өл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан,

²Жану мәселелер институты, Алматы, Қазақстан,

³Браунсвилльдегі Техас Университеті, 78520, Браунсвилль, АҚШ

Тірек сөздер: синтез, жану, центрифуга, қысым, аса өткізгіш.

Аннотация. ӨЖС-ң қолдану мүмкіндіктері және оның белгілі артықшылықтары жаңа перспективалы бірегей қасиеттері бар материалдарды синтездеуге жол ашады. 2001 жылы жапон ғалымдары диборид магния материалында аса өткізгіштік қасиеті бар екендігін ашты. Қазіргі таңда аса өткізгіш диборид магния негізінде криоэлектронды қондырғыларды жасау және қолдану аясы жоғары қызығушылыққа ие. Берілген жұмыста ӨЖС әдісі арқылы композициондық диборид магнияны алудың. Тепкіш үдету әсері барысында ӨЖС арқылы магний диборида негізінде композициялық материалдар өндіру мүмкіндігі зерттелді. Берілген жұмыста бор және магния ұнтағын пайдалана отырып, ӨЖС арқылы диборид магния үлгілерін алудың нәтижесі көрсетілген. Диборид магния алу үшін аморфты бор В94 (20 мкм) және магний МПФ-1 (250 мкм) ұнтағы қолданылды. Центрифугада үлгілердің айналу жылдамдығы минутына 2000 және 2500 болды. Берілген жүйені тұтандыру үшін және синтез жүру үшін келесідей тұтандырғыш қоспа қолданылды: алюминий, мыс оксиді және алюминий оксиді. Зерттеу нәтижесінде, бастапқы қоспасының оңтайлы құрамы тандалды. Эксперимент жүргізу нәтижесінде жоғары центрифугада ӨЖС-ң оңтайлы режимі анықталды. Тұтандырғыш қоспаның құрамы мен центрифуганың айналу жылдамдығы магний диборидің синтезіне әсері бар екендігі табылды. Алынған диборида магнияның рентгенофазалық талдау нәтижесі келесідей болды: диборид магния 69,2 %, қалғаны MgO. Алынған нәтижелерге сүйене отырып, мынадай қорытындыға келуге болады: центрге тепкіш күш жағдайында ӨЖС арқылы центрифугада диборид магния үлгілерін алуға болатындығы. Осыған орай, диборида магния материалын алу және пайдалану болашақта зор мүмкіндікке ие.